

# PRINTING PLATE FOR LASER PLATEMAKING AND MANUFACTURE THEREOF

Publication number: JP9001916

Publication date: 1997-01-07

Inventor: MAI TEI NGUEN; FUI JIYUU; ESU PIITAA  
PATSUPASU; KENNICHI SHIMAZU; ROBAATO  
HOORUMAN

Applicant: SEQUA CORP

Classification:

- international: **B41C1/10; B41C1/10; (IPC1-7): B41M1/08; B41N1/14**

- european: **B41C1/10A**

Application number: JP19960162224 19960621

Priority number(s): US19950494120 19950623

Also published as:

 WO9700735 (A1)  
 EP0778795 (A1)  
 US5908705 (A1)  
 EP0778795 (A4)  
 EP0778795 (A0)

more >>

Report a data error here

## Abstract of JP9001916

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laser engraving printing plate capable of directly forming a clear image (printing element) on the plate by using a digitally controlled laser beam and a method for manufacturing the same. **SOLUTION:** The laser engraving printing plate comprises a support made of an aluminum plate, and a laser ablative polymer coating provided on the support. The coating is formed by the in-situ polymerization for polymerizing the vapor of conjugated monomer such as pyrrole, aniline, thiophene or their substitution product on the plate or solution polymerization for polymerizing the conjugated monomer in the presence of binder resin.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-1916

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 1/08			B 4 1 M 1/08	
B 4 1 N 1/14			B 4 1 N 1/14	

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平8-162224	(71) 出願人	596024024 サン・ケミカル・コーポレーション アメリカ合衆国・ニュージャージー・ 07024・フォート・リー・ブリッジ・プラ ザ・サウス・222
(22) 出願日	平成8年(1996) 6月21日	(72) 発明者	マイ・ティ・ングエン アメリカ合衆国・ニュージャージー・ 07042・モンテレル・クレアモント・ア ヴェニュー・345
(31) 優先権主張番号	494, 120	(72) 発明者	フイ・ジュー アメリカ合衆国・ニューヨーク・10704・ ヨンカーズ・クロッティ・アヴェニュー・80
(32) 優先日	1995年6月23日	(74) 代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー製版用印刷版及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 デジタル制御レーザービームを用いて、版上に鮮明な画像（画線）をダイレクトに形成させることができるレーザー製版用印刷版とその製法を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム板等の支持体と該支持体上に設けられたレーザーアブレーション性ポリマーコーティングとから成るレーザー製版用印刷版である。前記コーティングは、ピロール、アニリン、チオフェン若しくはこれらの置換体等の共役モノマーの蒸気を版上で重合させるインサイチュー重合又は前記共役モノマーをバインダー樹脂の共存下に重合させる溶液重合等によって形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 デジタル制御された赤外線レーザービームを用いて画像を形成するレーザー製版用印刷版であって、該レーザー製版用印刷版は支持体と該支持体上に形成されたアブレーション性のコーティング層とからなり、該コーティング層はバインダー樹脂とポリマー残留物とからなるポリマー複合物であって、前記ポリマー残留物は1以上の共役モノマーを触媒を用いて重合したものであり、前記共役モノマーは置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれたものであることを特徴とするレーザー製版用印刷版。

【請求項2】 前記ポリマー残留物はポリアニリンからなることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項3】 前記ポリマー残留物はポリピロールからなることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項4】 前記ポリマー残留物はポリチオフェンからなることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項5】 前記バインダー樹脂が、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項6】 前記モノマーが、ハロゲン化物、アルキル、アリール、アルキルアリール、アシル、アルケニル、アリル、アルコキシ、アリーロキシ、ヒドロキシアルキル、ハロゲン化アルキル、トリアルコキシシリルアルキル、アルキルスルホン酸、ポリエーテル及び脂肪族カルボン酸からなる群から選ばれた置換基を持つことを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項7】 前記モノマーが、N-メチルピロールを包含することを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項8】 前記触媒が、酸化触媒であることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項9】 前記触媒が、塩化第二鉄であることを特徴とする請求項8記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項10】 デジタル制御された赤外線レーザービームを用いて画像を形成するレーザー製版用印刷版であって、該レーザー製版用印刷版は支持体と該支持体上に形成されたアブレーション性コーティング層とからなり、該コーティング層はポリマー残留物からなり、該ポリマー残留物は1以上の共役モノマーを触媒と接触させて重合して得られたものであり、前記モノマーは置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれたものであることを特徴とするレー

ザー製版用印刷版。

【請求項11】 前記ポリマー残留物はポリアニリンからなることを特徴とする請求項10記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項12】 前記ポリマー残留物はポリピロールからなることを特徴とする請求項10記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項13】 前記ポリマー残留物はポリチオフェンからなることを特徴とする請求項10記載のレーザー製版用印刷版。

【請求項14】 赤外線照射にアブレーション性を示すポリマー複合物のコーティングを有し、赤外線レーザービームにより画像を形成するレーザー製版用印刷版の製法であって、該レーザー製版用印刷版の製法が、樹脂バインダーと、置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれた共役モノマーの重合用触媒との混合物を支持体にコートする工程と、前記コートされた支持体を、前記モノマーを含む蒸気と重合条件下で接触させる工程と、前記のアブレーション性ポリマー複合物のコーティングを形成するに十分な時間、前記触媒と接触させて前記モノマーを重合する工程とを含むことを特徴とするレーザー製版用印刷版の製法。

【請求項15】 前記重合条件の温度が10～150℃であり、前記時間が10秒～1時間であることを特徴とする請求項14記載のレーザー製版用印刷版の製法。

【請求項16】 前記触媒が、無機又は有機の酸化剤からなることを特徴とする請求項14記載のレーザー製版用印刷版の製法。

【請求項17】 前記酸化剤が、塩化第二鉄であることを特徴とする請求項16記載のレーザー製版用印刷版の製法。

【請求項18】 前記バインダーが、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項14記載のレーザー製版用印刷版の製法。

【請求項19】 赤外線照射にアブレーション性を示すポリマー複合物のコーティングを有し、赤外線レーザービームにより画像を形成するレーザー製版用印刷版の製法であって、該レーザー製版用印刷版の製法が、置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれた共役モノマーを、樹脂バインダーと前記共役モノマーの重合用触媒とを含む有機溶剤に導入する工程と、前記ポリマー複合物を含む混合物を得るために、前記モノマーを重合条件下で反応させる工程と、

前記アブレーション性ポリマー複合物のコーティングを得るために、前記混合物を前記版にコートする工程とを含むレーザー製版用印刷版の製法。

【請求項20】 前記触媒が無機又は有機の酸化剤からなり、前記バインダーが、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化合物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項19記載のレーザー製版用印刷版の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はレーザーを用いて画像形成（製版）する印刷版であるレーザー製版用印刷版及びその製法に関し、特にディジタル制御されたレーザーを用いて、印刷版に画像形成する露光法に関する。

【0002】

【従来の技術】平版印刷法とオフセット印刷法とは合体して、小規模印刷或いは大規模印刷において、経済的で、高速度で且つ高品質の画像を複製する印刷産業に非常な好都合をもたらしている。平版印刷版に画像を転写する産業に利用できる公知技術は多いが、写真製版が優位を占めている。写真製版においては、親水性の版は感光性コーティングにより処理され、フィルム画像を介して露光され、現像されて版上に印刷できる親油性の画像（画線）を形成する。

【0003】写真像転写による平版印刷用版の製造は、比較的効率的で有効ではあるが、工程数が多く、フレキシビリティに劣る間接的な製版法である。代表的には、予め写真感光性を付与した版（PS版）は、親水性付与の表面処理をされたアルミニウムから製造される。原図のハードコピーのネガチブ或いはポジチブのフィルム画像が準備され、PS版はフィルム画像に露光され、現像され、洗浄され、印刷の準備ができる。フィルム画像の望ましいどんな修正も、原図のハードコピーを先ず修正し写真製版を繰り返すことによりなされる。従って、フレキシビリティに乏しい。写真画像転写による製版は精巧で有用であるので、写真製版に伴う前記問題を解決できる平版の製版法に対する要望は長い間認識されている。

【0004】多段階の写真製版を経ないで、版上に良質の印刷できる画像（画線）をダイレクトに形成することは、印刷産業に非常に有益であることは明らかである。ハードコピーを修正する必要を負わないで、予め決められた方法で原図の修正がなされる製版法が開発されるならば、特に、そのような修正がオンラインでなされるならば、それは非常に有効である。このような目的に沿って、平版製作分野の技能者は、ディジタル制御画像製作技術、則ち、今日の世界にどこにでもあるPCコンピューターを多量刷り（10万枚又はそれ以上の複写）に使

用できる平版に、ディジタル画像をダイレクトに伝える手段と統合する手段の発展に努力を注ぐように最近なっている。

【0005】グラフィック材料或いはテキストのディジタルコンピューター支援デザインによる画像形成は周知である。ディジタルコンピューターシステムのCRT上に与えられた言語、グラフィック等の電子画像は編集することができ、インパクトプリンター、レーザープリンター或いはインクジェットプリンターなどを用いて直接印刷することにより目的とするハードコピーに変換される。

【0006】ハードコピーを印刷又は製造する方法は、非常にフレキシビリティがあつて、数千枚を超えない印刷刷りが要求される場合は有用であるが、この印刷方法は、数万或いは数十万枚刷りの多量印刷には適さない。多量印刷に対しては、写真画像（photographic image）転写製版によって製造される版を用いる平版印刷が、未だに好ましい方法である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ディジタル化された画像情報は製版に利用でき、この製版において、画像ディジタル化に従って、フィルムは画像を表現するように製作され、画像は露光と現像によって版上に形成される。この方法はディジタル化画像の編集を可能とすることによりフレキシビリティを増すけれども、この方法は写真画像転写法に伴う製版の諸問題を解決できない。

【0008】最近、インクジェット技術による平版の製造が提案され、ディジタル制御平版製作の利用に影響を与えている。このような手法の一例は、特開昭62-25081号公報に開示されている。この出願は、平版の親水性のアルミニウム面上に画像を形成するために親油性液体を塗布するためのインクジェット方式の使用を記載している。しかしながら、インクジェット技術は、商業的な平版に関しては初期段階である。現在のインクジェット技術では、大きな或いは商業的に受け入れられるオフセット版を製造できない。

【0009】レーザーやディジタル制御は、レーザーベース製版システム（laser-based imaging system）の開発に相当な努力をする様にしむけている。初期の例は、凹版或いは凸版印刷のパターンを作るために、未露光の感光性材料（plate blank）から物質をエッチング除去するためにレーザーを利用した。例えば、米国特許第3,506,779号、4,347,785号を参照されたい。この方法は、平版の製造に拡大された。例えば、親油性の下層を現すために、親水性面を除去する等である。例えば、米国特許第4,054,094号を参照されたい。このようなシステムは、高価で速度の遅い高出力レーザーを必要とする。

【0010】レーザーを用いて画像形成するレーザー製版（laser imaging）への第二の方法は、

米国特許第3,945,318号、第3,962,513号、第3,964,389号及び第4,395,946号に開示されているように、熱転写材料の使用である。これらの方式の場合、レーザーにより放射される放射線に対して透過性のポリマーシートが、転写性材料で被覆される。製版中、この構造の転写面はアクセプターシートと接触させられ、転写材料は透過性層を通して選択的に照射される。照射は、転写材料をアクセプターシートに選択的に接着させる。転写材料及びアクセプター材料は、湿し水及び／又はインキに対して異なった親和性を示す。その結果、未照射転写材料ならびに透過性層の除去は、適切に画像形成され且つ仕上げられた版を与える。典型的には、転写材料は親油性であり、アクセプター材料は親水性である。転写方式によって製造された版は、効果的に転写できる材料量の制約により、短いが有用な寿命を示す傾向がある。更に、転写方式は材料の熱溶解と再固化を伴うので、画像品質が、他の方法により得られるものよりも明らかに劣り易い。

【0011】米国特許第3,506,779号、第4,020,762号に記載されているように、レーザーは従来の化学薬品を用いる製版工程用の未露光の感光性材料を露光するためにも用いられている。この方法に代わる方法では、レーザーは、画像パターンにおいて、未露光の感光性材料上に被覆された不透明コーティングを選択的に除去するために用いられている。次いで、版は、米国特許第4,132,168号に示されているように、放射線が版の下地部分に到達しないようにするマスクとして作用する非除去材料とともに、放射線源に露光される。これらの製版技術のいずれもが、伝統的な、非デジタル製版と関連する厄介な化学薬品を用いる製版工程を必要とする。

【0012】米国特許第5,339,737号、第5,353,705号及び第5,351,617号には、レーザー装置によってデジタル制御製版するに適する平版印刷版が記載されている。ここで、レーザー出力は1以上の版層をアブレーションし、則ち、蒸発させて除去し(ablate)、版上に特徴部を持った画像パターンを生じる。レーザー出力は、少なくとも1の不連続層を通過し、1以上の下地層を画像としてアブレーションする。生じた画像(画線)はインキ或いはインキ接着剤系流動体に対して親和性を示し、この親和性は未露光部とは異なる。画像を表すために、これらの特許で使用されているアブレーション性材料は、赤外線透過性ポリマーフィルムの下に置かれるが、この材料は加工しにくい、熱溶解しない、赤外線吸収性の導電性ポリマーである。その結果、製版工程は複雑であり、また、版上のアブレーションされたポリマーにより形成された画像は、シャープで鮮明な印刷品を与えない。

【0013】本発明の目的は、画像を形成(製版)するに適する平版印刷版を提供することによって、共役ポリマ

ーフィルムをアブレーションするためにデジタル制御されたレーザービーム(デジタル制御レーザービーム)を用いる。本発明の他の目的は、アブレーション性コーティングを与えるに適したモノマーの版上での重合(インサイチュー重合)によって、前記版及びフィルムを製造する方法を提供することである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、デジタル制御された赤外線レーザービームを用いて画像を形成するレーザー製版用印刷版であって、該レーザー製版用印刷版は支持体と該支持体上に形成されたアブレーション性(ablatable)のコーティング層とからなり、該コーティング層はバインダー樹脂とポリマー残留物(polymeric residue)とからなるポリマー複合物(composite)であって、前記ポリマー残留物は1以上の共役モノマーを触媒を用いて(触媒と接触させて)重合したものであり、前記共役モノマーは、置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれたものであることを特徴とするレーザー製版用印刷版である。

【0015】請求項2記載の発明は、前記ポリマー残留物はポリアニリンからなることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0016】請求項3記載の発明は、前記ポリマー残留物はポリピロールからなることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0017】請求項4記載の発明は、前記ポリマー残留物はポリチオフェンからなることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0018】請求項5記載の発明は、前記バインダー樹脂が、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0019】請求項6記載の発明は、前記モノマーが、ハロゲン化物、アルキル、アリール、アルキルアリール、アシル、アルケニル、アリル、アルコキシ、アリロキシ、ヒドロキシアルキル、ハロゲン化アルキル、トリアルコキシシリル、アルキル、アルキルスルホン酸、ポリエーテル及び脂肪族カルボン酸からなる群から選ばれた置換基を持つことを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0020】請求項7記載の発明は、前記モノマーが、N-メチルピロールを包含することを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0021】請求項8記載の発明は、前記触媒が、酸化触媒であることを特徴とする請求項1記載のレーザー製版用印刷版である。

【0022】請求項9記載の発明は、前記触媒が、塩化第二鉄であることを特徴とする請求項8記載のレーザー製版用印刷版である。

【0023】請求項10記載の発明は、デジタル制御された赤外線レーザービームを用いて画像を形成するレーザー製版用印刷版であって、該レーザー製版用印刷版は支持体と該支持体上に形成されたアブレーション性コーティング層とからなり、該コーティング層はポリマー残留物からなり、該ポリマー残留物は1以上の共役モノマーを触媒と接触させて重合して得られたものであり、前記モノマーは置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれたものであることを特徴とするレーザー製版用印刷版である。

【0024】請求項11記載の発明は、前記ポリマー残留物はポリアニリンからなることを特徴とする請求項10記載のレーザー製版用印刷版である。

【0025】請求項12記載の発明は、前記ポリマー残留物はポリピロールからなることを特徴とする請求項10記載のレーザー製版用印刷版である。

【0026】請求項13記載の発明は、前記ポリマー残留物はポリチオフェンからなることを特徴とする請求項10記載のレーザー製版用印刷版である。

【0027】請求項14記載の発明は、赤外線照射にアブレーション性を示すポリマー複合物のコーティングを有し、赤外線レーザービームにより画像を形成するレーザー製版用印刷版の製法であって、該レーザー製版用印刷版の製法が、樹脂バインダーと、置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれた共役モノマーの重合用触媒との混合物を支持体にコートする工程と、前記コートされた支持体を、前記モノマーを含む蒸気と重合条件下で接触させる工程と、前記のアブレーション性ポリマー複合物のコーティングを形成するに十分な時間、前記触媒と接触させて前記モノマーを重合する工程とを含むことを特徴とするレーザー製版用印刷版の製法である。

【0028】請求項15記載の発明は、前記重合条件の温度が10～150℃であり、前記時間が10秒～1時間であることを特徴とする請求項14記載のレーザー製版用印刷版の製法である。

【0029】請求項16記載の発明は、前記触媒が、無機又は有機の酸化剤からなることを特徴とする請求項14記載のレーザー製版用印刷版の製法である。

【0030】請求項17記載の発明は、前記酸化剤が、塩化第二鉄であることを特徴とする請求項16記載のレーザー製版用印刷版の製法である。

【0031】請求項18記載の発明は、前記バインダーが、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選

ばれたものであることを特徴とする請求項14記載のレーザー製版用印刷版の製法である。

【0032】請求項19記載の発明は、赤外線照射にアブレーション性を示すポリマー複合物のコーティングを有し、赤外線レーザービームにより画像を形成するレーザー製版用印刷版の製法であって、該レーザー製版用印刷版の製法が、置換体若しくは非置換体の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれた共役モノマーを、樹脂バインダーと前記共役モノマーの重合用触媒とを含む有機溶剤に導入する工程と、前記ポリマー複合物を含む混合物を得るために、前記モノマーを重合条件下で反応させる程と、前記アブレーション性ポリマー複合物のコーティングを得るために、前記混合物を前記版にコートする工程とを含むレーザー製版用印刷版の製法である。

【0033】請求項20記載の発明は、前記触媒が無機又は有機の酸化剤からなり、前記バインダーが、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項19記載のレーザー製版用印刷版の製法である。

【0034】

【発明の実施の形態】新規な平版印刷版用組成物とその製法が発明された。これらは、デジタル制御レーザーと組み合わせて、平版印刷版上に印刷できる画像（画線）をダイレクトに形成するのに特に有用である。前記版は、支持体と該支持体上に形成されたアブレーション性の共役ポリマーコーティングとからなり、前記コーティングは、ピロール、アニリン又はチオフェンの置換体又はこれらの非置換体から合成されたものである。そして、コーティングは、気相析出（vapor deposition）によって版上に析出するモノマーのインサイチュー重合（in situ polymerization）によって又は支持体へのコーティングを後に伴う溶液重合によって得られる。

【0035】アブレーション性コーティングは、好ましくは、赤外（IR）吸収性の、ポリピロール又は疎水性官能基或いは親水性官能基によって置換されたポリピロールを含む。その目的は、親油性或いは親水性のアブレーション性コーティングを、所望により、支持体上に設けることである。前記の親油性或いは親水性は、ポリピロール骨格を得るために用いられるピロールモノマーの置換基の性質を変えることにより調整できる。

【0036】特に、本発明は、赤外線レーザービームで画像形成（製版）できる印刷版（レーザー製版用印刷版）であって、前記平版印刷版は支持体と該支持体上に形成されたコーティング層とからなり、前記コーティング層はバインダー樹脂と1以上の共役モノマーのインサ

イチュー重合によって生成したポリマー残留物とからなるものである。前記モノマーは触媒と接触して重合され、該モノマーは置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれ、これらのモノマーは単独で若しくはバインダーと混合されて用いられる。

【0037】赤外線レーザービームにより画像形成できる平版印刷版(lithographic printing plate)の製法は、樹脂バインダーと、置換若しくは非置換の、ピロール、アニリン及びチオフェンからなる群から選ばれた共役モノマーの重合用触媒との混合物を、支持体にコートすることから成る。そして、コーティングは、重合条件下で、1以上のモノマーからなる蒸気と接触させられる。気相から析出したモノマーは、アブレーション性ポリマーの複合物のコーティングを形成するに十分な時間、触媒と接触させて重合する。

【0038】本発明の平版印刷版(平版)は、支持体と、該支持体上の単一のコーティングとから成り、好ましくは、該コーティングは、1以上のバインダー樹脂と、レーザーアブレーション性ポリマー、則ち、レーザー照射により、照射部分が分解されて蒸発除去される性質のポリマーとから成る。また、本発明の版はバインダー/ポリマーの単一のコーティングのみを用い、且つアブレーション性ポリマーは、好ましくは、バインダー樹脂中に含まれる特定のモノマーのインサイチュー重合によって、若しくは支持体の被覆を後に伴う前記モノマーの溶液重合によって、生成されるという点で、本発明の版は、アブレーション性コーティングを有する公知の版とは異なる。

【0039】先行技術に係わる版とのこれらの相違は、デジタル制御レーザーをコーティング層に照射したとき、本発明の版はすばらしくシャープな画像、又は画線を形成できる性能を有する点で重要な決定要素である。その結果、本発明の版を用いて印刷されるハードコピーは品質がすばらしく、また、本発明の版は、すばらしい品質の印刷品を多量に印刷できる。

【0040】本発明に用いる支持体は、丈夫で、安定で、フレキシブルであることが好ましく、支持体としては、ポリマーフィルム、紙、金属製シート等が挙げられる。ポリエステルフィルム、例えばデュボン社から市販されている「Mylar」フィルム等がその例である。ポリエステルフィルムの好ましい厚みは、0.007インチであるが、これより薄いもの或いは厚いものを用いることができる。アルミニウムは好ましい金属支持体である。紙製の支持体は、通常は、耐水性、寸法安定性、強度を持たすために、ポリマーを充填される。

【0041】本発明は、低出力から普通の出力レベルで作動する比較的安価なレーザー装置を用いて、平版印刷版を短時間で効率的に製造できることを可能とする。本

発明の画像形成技術は、種々の構造をもつ未露光印刷版に関連した使用ができ、印刷中に湿し水を利用する“ウェット”版(湿式版)或いはインキを直接コートする“ドライ”版(乾式版)を製造使用することができる。

【0042】本発明の画像形成装置は、赤外領域、好ましくは、近赤外領域で放射するレーザー装置を少なくとも含む。ここで言う“近赤外”とは、その波長( $\lambda$ )が700~1500nmの画像形成性の放射線を意味する。本発明の重要な特徴は、レーザー源として、固体レーザー(通常、半導体レーザーと言われ、典型的には、ガリウム-アルミニウム-砒化合物 化合物に基づく)を用いる点である。これらのレーザーは明らかに経済的で好都合であり、種々の画像形成装置と連結して用いることができる。近赤外線の使用は、広範囲な有機及び無機の吸収性化合物、特に半導電性或いは導電性のタイプの化合物の使用を可能とする。

【0043】レーザー出力は、レンズ或いは他のビームガイド装置を介して版面にダイレクトに与えられる。又はファイバー光学ケーブルを用いて、遠隔のレーザー装置から、未露光の印刷版面に伝達される。

【0044】画像信号は、コンピュータのビットマップデータファイル(bitmap data file)に貯蔵される。このようなファイルはラスター イメージプロセッサ(raster image processor)(RIP)又は他の適当な手段により再生されてもよい。例えば、RIPはページ デスクリプション言語(page-description language)で、入力データを受け取ることができる。この言語は、印刷版に転写するに必要な全ての画像を、ページ デスクリプション言語と1以上のイメージデータファイル(image data files)との組合せとして定義する。ビットマップは、スクリーン度数及び角度のみならず色合いも定義するように構成される。

【0045】ビームが走査する方法に関係なく、速度の理由から、多数のレーザーを用い、それらの出力を単一の書き込み系列に導くことがましい。書き込み系列はインデックスされ、版の縦横を通過した後に、系列から発射するビーム数と、要望される解像度(則ち、単位長当たりの画像点)とによって距離が決定される。

【0046】レーザーアブレーションによる平版印刷版用の画像形成を効果的にするために、ポリマーは、印刷中に起こる磨耗に耐え、しかもアブレーションして鮮明でシャープな再生画像を規定するに十分な物性を持つものに限定される。ポリマーがどのように化学的にアブレーションするかにかかわらず、シャープな画像を得るためにはコーティングの全体にわたって、ポリマーが均一に分布することが要求される。アブレーションされた画像中のでこぼこや残し(holidays)を避けるためである。

【0047】残念なことに、ポリピロールのようなアブレーション性コーティングに有用な、公知のポリマーは不融で加工しにくい固体であって、完全に均一なコーティングを製造するには役立たない。コーティングそのものは、固体の、前もって合成されたポリマーをバインダー中に混合し、この混合物を支持体上にコートするという公知方法で得られる。しかしながら、この方法は、コーティングの全体にわたって、アブレーション性ポリマーが均一に分布するのを保証しない。その結果、アブレーションにより形成された画像は明瞭ではない。コーティングを得るために、予め合成された、加工しにくいアブレーション性ポリマーを使用するのを避けることができれば、先行技術の多くの欠点は解決されるはずである。

【0048】ポリピロールは、共役の骨格を持ち、中性、ラジカル、カチオン或いはジカチオンの状態で存在する。これらの酸化状態とともに、このポリマーは紫外、可視及び赤外等の領域に数本の強い吸収バンドを示す。ポリピロールは、塩化第二鉄、過酸化水素、過硫酸アンモニウムのような酸化剤を水性或いは有機媒質中に用い、ピロールを化学的に重合することにより、黒色粉体として得られる。また、このポリマーは、モノマーを含む水性或いは有機の電解質中での電気化学的重合によっても合成できる。しかしながら、ポリピロールは、不溶性で加工できない物質として知られている。ポリエステル支持体上へのポリマーのコーティングは、予め合成したポリマー分散液を用いれば可能であろう。しかしながら、このようなコーティング技術により得られたポリマーフィルムは、良好な機械的性質を有さないし、支持体に接着しにくい。その結果、印刷版の刷り寿命は比較的短い。

【0049】アブレーション性ポリマーは、本発明の方法、則ち、特定のモノマーのインサイチュア相重合若しくは溶液重合、又はこれらの重合を樹脂バインダー中で行うという方法により、平版印刷版支持体上にコーティングとして形成される。支持体上に重合性モノマー／バインダー系を与えるために二つの手段が発明された。則ち、触媒と接触しているバインダーコーティング上にモノマーを気相から析出（気相析出）させる方法、及び予め合成された、ポリマーバインダーとアブレーション性ポリマーと溶剤とから成る混合物を用いて支持体を処理或いはコートする方法である。赤外線吸収性ポリマーとポリマーバインダーは、重合中又は版支持体上へのコート（塗布）の後、イオン性及び／又は共有結合架橋をする。

【0050】非置換又は置換のピロールに加えて、他の置換又は非置換のポリマーが、平版印刷版用のアブレーション性系として有用であり、これらのポリマーには、ポリアニリン、ポリチオフェンが含まれる。このようなポリマーに関する記述は、「Physical Elec

trochemistry」: Principle, Method and Applications」の第12章「Electronically Conducting Soluble Polymers」[Israel Rubinstein編集、Marcel Dekkerによって1995年に発行されたモノグラフ]及び「Conjugated Poly(thiophene): Synthesis, Functionalization and Application」[Jean Roncali著、Chem. Rev. 1992, 92, 711-738]等に認められる。

#### 【0051】1. 溶液重合

本発明の方法は、レーザー製版用印刷版用のコーティングとしてのポリマー溶液の合成に関する。該ポリマー溶液は、少なくとも1のアブレーション性の赤外線吸収性ポリマー、ポリマーバインダー、カップリング剤、停止剤及び有機又は水性の溶剤から成る。特に、赤外線吸収性ポリマーは、ポリマーバインダー、カップリング剤を含む有0000000機又は水性の溶液中での対応するモノマーの化学的触媒作用による重合によって、約 $10^{-9}$ メートルの粒子径を有するコロイド形態として得られる。重合中、赤外線吸収性ポリマーが生成し、ポリマーバインダーと架橋して安定な均一溶液を形成する。

【0052】また、連鎖停止剤が重合反応を停止させるために反応混合物に添加される。次いで、溶液はスピンコーティング法又はバーコーティング法によって、版支持体上にコートされる。乾燥の際、赤外線吸収性ポリマーは更に重合して、ポリマーバインダーと架橋して均一なポリマーフィルムを形成する。該フィルムは良好な機械的性質及び接着性を示す。更に、このようにして得られたフィルムは赤外線レーザー光に露光されると容易にアブレーションされ、鮮明な画像を与える。

【0053】前記の赤外線吸収性ポリマーは、ピロール、アニリン、チオフェン、インドール及びそれらの置換誘導体等の芳香族化合物の重合によって得られる。ここで、置換基は、アルキル、アリール、アルケン、セドロキシアルキル、アルキルハロゲン化物、トリアルコキシシリル、カルボン酸塩、スルホン酸塩などを包含する。

【0054】ポリマーバインダーは、炭化水素又はオルガノシリコンのオリゴマー及び／又はポリマー、好ましくは次の反応性官能基のひとつを含むポリマーである。前記官能基としては、例えば、水酸基、ウレタン、無水マレイン酸、シリルハイドライド(silyl hydride)、アクリレート及びニトロセルロースなどが挙げられる。所望により、バインダーは、赤外線吸収性ポリマーと熱的に架橋するオリゴマー又はポリマーから選ばれる。しかしながら、バインダーがアブレーション性共役ポリマーと架橋結合を形成することは要求されない。通常、製品のより良好な物性は架橋結合がなさ



れたとき達成される。

【0055】カップリング剤は、次の化合物の少なくともひとつである。則ち、塩化第二鉄、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過硫酸アンモニウム、過塩素酸銅、塩化第2白金、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン、亜鉛ジオクトエート、ジブチル錫ジアセテートなどである。停止剤は、重合位にひとつの置換基を有しているモノマー誘導体である。その例は、2-アルキルピロール、4-アルキルアニリン、2-アルキルチオフェン及び2-アルキルインドールである。

【0056】置換ピロール（ピロールの置換体）がモノマーとして用いられ、置換ピロールが固体である場合は、溶液重合法は、バインダー樹脂とモノマーとを溶液中に溶解するように改良され、金属支持体又はポリマー支持体上にコートされる。コートされた支持体は、次いで、酸化剤を含む水性又は有機性の溶液に浸される。バインダー中の置換ピロールは、重合して均質で付着性

のポリマーフィルムを形成する。

【0057】

【実施例】

a. ポリピロール

—試験例1～6—

次の試験例1～5は、赤外線吸収性ポリマーを含むポリマー溶液の合成について述べている。これらのポリマーは、ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロール、1-（トリメトキシシリルプロピル）ピロール及び3-n-オクチルピロールを、塩化第二鉄を酸化触媒として用い重合することにより得られた。試験例6は、対照例である。重合により、赤外線吸収性ポリマーが生成し、重合のさい、赤外線吸収性ポリマーはポリマーイオンダーとイオンの架橋結合して安定なポリマー溶液を与えた。ポリマー溶液を表1に示す処方により製造した。

【0058】

【表1】

成分	1	2	試験例 3 (部)	4	5	6
溶剤混合物	100	100	100	100	100	100
ニトロセルロース	5	5	5	5	5	0
Script set 810	5	5	5	5	5	0
塩化第2鉄	4	4	4	4	2	4
ピロール	10	—	—	8	—	10
N-メチルピロール	—	10	—	—	—	—
N-エチルピロール	—	—	10	—	—	—
N-トリメトキシシリル	—	—	—	2	—	—
プロピルピロール	—	—	—	—	—	—
3-オクチルピロール	—	—	—	—	10	—

【0059】ニトロセルロースはHercules社から入手された。「script set 810」樹脂は、スチレン—無水マレイン酸共重合体（モンサント社製）である。これらのポリマーバインダーは、メチルセロソルブ30%、メタノール20%、ジオキサン28%、N、N-ジメチルホルムアミド1%、メチルエチルケトン21%からなる混合溶剤に溶解された。そして、塩化水素の白煙を発生させるはげしい反応を避けるために、無水塩化第二鉄は前記溶液に少量ずつ添加された。

【0060】室温で30分間かき混ぜた後に、固形残留物を除去するために前記溶液は濾過された。次いで、モノマーは一度に添加され、反応混合物は室温で4時間かき混ぜられた。反応混合物は濾過され、60°CでDS及びEGアルミニウム支持体上にコートされ均一な黒色のフィルムを生成した。これらのコートされたフィルムは、875nm（ナノメーター）の赤外線レーザー光に露光されて容易にアブレーションされて鮮明な画像を生じた。

【0061】—試験例7～11—（ポリアニリン）  
次の試験例7～11は、赤外線吸収性ポリマーを含むポリマー溶液の合成について述べている。これらのポリマーは、アニリン、N-メチルアニリン、N-n-ブチルアニリン、2-メチルアニリン及び2-アミノベンジルアルコールを、n-ドデシルベンジルスルホン酸（DB

SAと略記）及び過酸化ベンゾイルをそれぞれ、対イオン及び酸化剤として用い重合して得られた。

【0062】表2に示す重合処方により、ポリマー溶液は次のようにして製造された。則ち、アニリン、N-メチルアニリン、2-メチルアニリン、2-アミノベンジルアルコール及び過酸化ベンゾイルは、Aldrich Chemical社から購入された。N-n-ブチルアニリンは、TCI America社から、ドデシルベンジルスルホン酸はBrowning社から入手された。「Acryloid A 21」はアクリレートポリマーであって、Rohm & Haas社から入手された。

【0063】バインダー樹脂はトルエンに溶解された。モノマー、ドデシルベンジルスルホン酸及び過酸化ベンゾイルが添加された。この反応混合物は60°Cに加熱され、窒素雰囲気下で、4時間、絶えずかき混ぜられた。反応混合物は1.0μm濾過紙を通過されることにより濾過された。ポリマー溶液は、60°Cで、平滑な又は砂目のアルミニウム支持体上にコートされ、熱風を用いて乾燥されて暗緑色の均一なフィルムが得られた。これらのコートされたフィルムは、875nmの赤外線レーザー光に露光されて、容易にアブレーションされて鮮明な画像を生じた。

【0064】

【表2】

成分	7	8	9 (重量部)	10	11
トルエン	100	100	100	100	100
Acryloid A-21	10	10	10	10	10
DBSA	13	13	13	13	13
過酸化ベンゾイル	9	9	9	9	9
アニリン	3.8	—	—	—	—
N-メチルアニリン	—	4.3	—	—	—
N-ブチルアニリン	—	—	6.0	—	—
2-メチルアニリン	—	—	—	4.3	—
2-アミノベンジルアルコール	—	—	—	—	4.9

【0065】—試験例12～14— (ポリチオフェン)

次の試験例12～14は、赤外線吸収性ポリマーを含むポリマー溶液の合成について記したものである。これらのポリマーは、チオフェン、3-ヘキシルチオフェン及び3-オクチルチオフェンを、塩化第二鉄を酸化剤として用いて重合して得られた。

【0066】表3に示す処方により、ポリマー溶液は次のようにして製造された。則ち、チオフェン、3-ヘキシルチオフェン及び3-オクチルチオフェンは、TCI America社から入手された。ポリマーバインダーはクロロホルムとメチルエチルケトンとの混合液に溶解された。無水塩化第二鉄は反応系にゆっくり添加され

た。室温で1時間かき混ぜた後、溶液は濾過され固形残留分は除去された。次いで、モノマーは一度に添加され、反応混合物は室温で、窒素雰囲気下で、5時間、かき混ぜられた。

【0067】反応混合物は濾過され、60°Cで、砂目の平滑なアルミニウム製の支持体上にコートされて、暗青緑色の均一なフィルムを与えた。コートされたフィルム(フィルム層)は875nmの赤外線レーザー光に露光させたところ、容易にアブレーションされて鮮明な画像を生じた。

【0068】

【表3】

成分	12	13 (重量部)	14
クロロホルム	80	80	80
メチルエチルケトン	20	20	20
Acryloid A-21	10	10	10
塩化第二鉄	4	4	4
チオフェン	10	—	—
3-ヘキシルチオフェン	—	10	—
3-オクチルチオフェン	—	—	10

【0069】II. インサイチュー気相重合 (in-situ Vapor Polymerization)  
アブレーション性モノマーのインサイチュー気相重合は、置換或いは非置換のピロール、アニリン又はチオフェン等のモノマーを用いて行われた。しかしながら、ピロールが、インサイチュー気相重合用の好ましいモノマーである。金属支持体或いはポリマー支持体のいずれかの上にポリピロール或いはその置換誘導体を含むポリマー複合物は、蒸気により析出(堆積)されるようなモノマーの化学的なインサイチュー気相重合によって得られる。

【0070】塩化第二鉄等の酸化剤がコートされている支持体上に、モノマーは析出させられても良い。好ましくは、支持体は、酸化剤を含むバインダー樹脂で予めコートされる。好ましい方法、則ち、バインダー樹脂を予めコートする方法は、支持体に対してより優れた接着性を有するアブレーション性フィルムを与える。また、優れた物性は後の印刷加工において有益な、より長い耐久性を与える。

【0071】とりわけ、平滑なアルミニウム支持体はバインダー樹脂と酸化剤とを含む溶液でコートされる。バ

インダー樹脂の例は、ニトロセルロース、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリエポキシド(エポキシ樹脂)、ポリスチレン、ポリシロキサン及びポリビニルアルコールなど或いはこれらの組合せであり、酸化剤の例は、塩化第二鉄、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等或いはこれらの組合せである。

【0072】次いで、コートされた支持体は、重合して均一なフィルムを形成するモノマー蒸気と接触させられる。重合速度は、温度或いはバインダー中の酸化剤濃度を変更することにより調節される。次の試験例15及び16は、インサイチュー気相重合の例示である。

【0073】—試験例15— (ポリピロール-ニトロセルロース複合物)

ニトロセルロース1.0g及び無水塩化第二鉄0.1gが、メチルセルロース30%、メタノール20%、ジオキサン28%、ジメチルホルムアミド21%からなる溶剤混合液の6.0g中に溶解された。ポリマー溶液は、ワイヤーロッドを用いて、平滑なアルミニウム支持体上にコートされ、乾燥されて1m当たり約1gが析出された均一なコーティングを与えた。

【0074】次いで、コートされたアルミニウム支持体

は、室温でピロール蒸気と接触させられた。ポリピロールとニトロセルロースとからなる複合物の均一な黒色フィルムが10分で得られた。該フィルム面の水滴の接触角は $71^\circ$ と測定された。

【0075】場合によるが、 $40^\circ \sim 110^\circ$ の接触角が望ましい。則ち、 $40^\circ \sim 90^\circ$ の接触角はウェット版(湿式版)、則ち、湿し水を用いる版に対して好ましい。 $90^\circ \sim 110^\circ$ の接触角は水無し版、則ち、水を用いない版用に好ましい。

【0076】赤外領域に波長を持つレーザー光に露光されて、ポリピロール-ニトロセルロース複合物フィルムはすみやかにアブレーションされて鮮明な画像を生じた。

【0077】一試験例16- [(ポリ(N-メチルピロール)-ニトロセルロース複合物)]

ポリ(N-メチルピロール)-ニトロセルロース複合物の、平滑なアルミニウム支持体上のフィルムは試験例15と同じ方法により得られた。但し、モノマーとして、ピロールの代わりに、N-メチルピロールが使用された。水との接触角は $86^\circ$ であった。このことは、ポリ(N-メチルピロール)-ニトロセルロースは、ポリピロール-ニトロセルロース複合物よりも、より疎水性であることを示している。

【0078】一試験例17- [(ポリ(N-エチルピロール)-ニトロセルロース複合物)]

平滑なアルミニウム支持体上の、ポリ(N-エチルピロール)-ニトロセルロース複合物のフィルムは、試験例16と同じ方法により得られた。但し、モノマーとして、N-メチルピロールの代わりに、N-エチルピロールが用いられた。水との接触角は $89^\circ$ であった。このことは、ポリ(N-エチルピロール)-ニトロセルロースは、ポリピロール-ニトロセルロース複合物及びポリ(N-メチルピロール)-ニトロセルロース複合物よりも、より疎水性であることを示す。

【0079】赤外領域に波長を持つレーザー光に露光したところ、ポリ(N-エチルピロール)-ニトロセルロース複合物のフィルムはすみやかにアブレーションされ、欠点のない画像を生じた。

【0080】III バインダー樹脂を用いないアブレーション性コーティング

前記したように、平版印刷版製造用の有用なアブレーション性コーティングは、画線の耐久性を向上させる接着性或いは他の物性等を増すに役立つバインダー樹脂を用いないで形成できる。バインダー樹脂を用いないアブレーション性コーティングは、後に支持体へのコートが必要とする、赤外線吸収性モノマーの溶液重合によって形成される。また、前記コーティングは、モノマーが容易に気化する場合は、該モノマーを酸化剤をコートされた支持体表面上に気相析出させて、その場で(支持体上で)重合(インサイチュー重合)させることによって形成

される。通常、バインダー樹脂不使用のアブレーション性コーティングの形成法は、溶液重合に関する前記の操作或いはバインダーと組み合わせたモノマーのインサイチュー重合による。

【0081】次の試験例18~23は、樹脂バインダーを用いないで、平版印刷版上に赤外線アブレーション性コーティングを形成する方法を例示したものである。則ち、アブレーション性コーティングの三つの一般的なタイプ、則ち、前述のポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールが、複合物系中のポリマーバインダー或いは他のフィルム支持物によらずに有用なコーティングに転化されることを、これらの例は示す。

【0082】一試験例18- [(ポリ(2-メチルアニリン)の合成)]

2-メチルアニリン(Aldrich Chemical社製)のポリマーは次のようにして合成された。則ち、過硫酸アンモニウム6.7gを含む塩酸1モル濃度(1M)の水溶液100mlを、塩酸1モル濃度の水溶液150mlにゆっくり添加し、その中に、絶えずかき混ぜながら $0 \sim 5^\circ \text{C}$ で2-メチルアニリン11.7gを溶解することによりポリ(2-メチルアニリン)は合成された。暗緑色がすぐに現れ、ポリマーは、溶液から分離してついには沈殿した。反応物は更に12時間、 $0 \sim 5^\circ \text{C}$ ででかき混ぜられた。反応混合物は濾過され、濾液が無色になるまでポリマー沈殿物は水洗された。

【0083】次いで、湿ったポリ(2-メチルアニリン)粉末は、0.1M濃度の水酸化アンモニウム溶液の250ml中に懸濁され、15時間かき混ぜられた。ポリマー生成物は濾別により集められ、濾液が中性となるまで水洗され、それから恒量となるまで真空中に乾燥された。コーティング溶液は、1.0gのポリ(2-メチルアニリン)を10mlのテトラヒドロフランに溶解することにより準備された。該ポリマー溶液は、固形分を除去するために濾過された。溶液は砂目のアルミニウム製支持体上にコートされて、暗青色の均一なフィルムを与えた。該フィルムは1M(モル)濃度の塩酸水溶液に浸漬された。液の色は暗緑色に変化した。空気中で乾燥した後、フィルムは、875nmの赤外線レーザー光の露光により容易にアブレーションされて、鮮明な画像を与えた。

【0084】一試験例19- [(水溶性ポリ(アニリン-co-N-(4-スルホフェニル)アニリン)]

ポリ(アニリン-co-N-(4-スルホフェニル)アニリン)コポリマーは次のようにして合成された。6.8gの過硫酸アンモニウムを含む1.2M濃度の塩酸50mlを、1.2M濃度の塩酸溶液50mlにゆっくり添加し、その中に0.93gのアニリン(Aldrich Chemical社製)と、2.7gのジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウム塩(Aldrich

Chemical社製)とを、絶えずかき混ぜながら溶解した。暗緑色がすぐに現れ、ポリマーはついには溶液から分離して沈殿した。反応混合物は、室温にて更に20時間攪拌され、次いで、反応物は遠心分離され、回収された暗緑色の沈殿物は、1.2M濃度の塩酸で10~12回、水洗された。ポリマー粉末は粉末として分離され、20°Cで真空下に恒量となるまで乾燥された。

【0085】コーティング液は、0.5gのポリ(アニリン-co-N-(4-スルホフェニル)アニリン)粉末を、5mlの1.0M濃度のアンモニア水に溶解することにより得られた。該ポリマー溶液は固形分を除去するために濾過された。濾過された溶液は砂目のアルミニウム支持体上にコートされ、熱風を用いて乾燥されて暗緑色の均一なフィルムを生じた。これらのフィルムは875nmの赤外線レーザー光の露光により容易にアブレーションされ、鮮明な画像を与えた。

【0086】一試験例20—〔ポリ(3-オクチルピロール)〕

ポリ(3-オクチルピロール)は次のようにして合成された。室温で、絶えず攪拌しながら、3.2gの無水塩化第二鉄を含む水20mlを、水/アセトニトリル混合物(80/20の容積比)20mlと0.9gの3-オクチルピロールとからなる混合液にゆっくりと添加した。黒色がすぐに現れ、ポリマーはついには溶液から分離して沈殿した。反応物は室温にて更に4時間かき混ぜられた。反応混合物は濾過され、多量のメタノールにより洗浄された。次いで、ポリ(3-オクチルピロール)の黒色粉末は、恒量となるまで20°Cで真空下で乾燥された。

【0087】コーティング液は、0.5gのポリ(3-オクチルピロール)を、10mlのテトラヒドロフランにより溶解することにより得られた。固形残留分を除去するためにポリマー溶液を濾過した。得られた溶液は砂目のアルミニウム支持体上にコートされ、黒色の均一なフィルムを形成した。フィルムは875nmの赤外線レーザー光の照射によって容易にアブレーションされ、鮮明な画像が得られた。

【0088】一試験例21—〔ポリ(3-オクチルチオフェン)の合成〕

ポリ(3-オクチルチオフェン)は次のようにして合成された。室温で、絶えず攪拌しながら、3.6gの無水塩化第二鉄を含むクロロホルム/メチルエチルケトン混合液(80/20の容積比)20mlを、1.0gの3-オクチルチオフェンをその中に溶解したクロロホルム20mlにゆっくりと添加した。暗赤色がすぐに現れ、ついには暗青色に変わった。反応混合物は、室温で更に12時間かき混ぜられた。反応物は濾過され、多量のメタノールを用いて洗浄された。次いで、得られたポリ(3-オクチルチオフェン)の沈殿物はメタノール100ml中で、10時間、絶えずの攪拌下に懸濁させられ

た。ポリマー粉体は濾別によって集められ、恒量となるまで真空下で乾燥された。

【0089】コーティング液は、0.5gのポリ(3-オクチルチオフェン)を、10mlのテトラヒドロフランを用いて溶解することにより得られた。固形残留物を除去するためにポリマー溶液は濾過された。濾過された溶液は砂目のアルミニウム支持体上にコートされて、赤茶色の均一なフィルムを生じた。フィルムは、0.1M(モル)濃度の塩化第二鉄を含む水溶液に浸漬された。該水溶液は暗緑色に変わった。空気中で乾燥した後、これらのフィルムは、875nmの赤外線レーザー光に露光されたところ、容易にアブレーションされて鮮明な画像を生じた。

【0090】一試験例22—〔ピロールのインサイチュー-気相重合〕

1.0gの塩化第二鉄がメチルエチルケトン10gにゆっくり溶解された。溶液は固形残留物を除去するために濾過された。濾液は、ワイヤーロッドNo3を用いて、砂目のアルミニウム支持体上にコートされ、次いで熱風により乾燥された。コートされたアルミニウムは、ピロール蒸気と室温で接触させられた。数秒で、黒色粉末のフィルムが形成された。875nmの赤外線レーザー光に露光したところ、ポリピロールフィルムはアブレーションされて画線を生じた。

【0091】一試験例23—〔N-メチルピロールのインサイチュー-重合〕

N-メチルピロールのインサイチュー-重合が、前記の試験例22と同様に行われた。黒色のポリ(N-メチルピロール)は、875nmの赤外線レーザー光に露光されたところ、アブレーションされて画線を生じた。

【0092】前述のアブレーション性フィルムの製造法、則ち、支持体上へのコートを伴う溶液重合或いは支持体上へのインサイチュー-重合のいずれにせよ、使用モノマーは非置換のモノマーでも構わないし、次の置換基を有していても良い。

【0093】i 置換アニリン

窒素原子における置換：アルキル、アリル、ベンジル、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、3-メトキシフェニル、3-クロロフェニル、4-スルホフェニル及び3-(トリアルコキシシリル)アルビル；

オルソ或いはメタ位における芳香環のモノ置換：メチル、エチル、プロピル、メトキシ、ヒドロキシメチル、塩化物、沃化物、スルホン酸及びカルボン酸；芳香環のジ置換：2,5-ジメチル及び3,6-ジメチル；

【0094】ii 置換ピロール

窒素原子上の置換：アルキル、アリル、ベンジル、オキシアルキル、アルキルスルホン酸及びアルキル(脂肪族)カルボン酸等；

3位又は4位のいずれかにおけるモノ置換：アルキル、ハロゲン化物、アルコキシ、エーテル、ポリエーテル、フッ素化アルキル、スルホン酸及びカルボン酸；

3及び4位におけるジ置換：ジアルキル及びジオキシアルキル；

【0095】iii 置換チオフェン

3位又は4位のいずれかにおけるモノ置換：アルキル、フッ素化アルキル、アリール、ハロゲン化物、アルコキシ、エーテル、ポリエーテル、スルホン酸及びアルキル（脂肪族）スルホン酸等；

3位及び4位におけるジ置換：ジアルキル、アルキルとアルコキシ、ジアルコキシ、アルキルとハロゲン化物、アルキルとエーテル、アルキルとポリエーテル；

【0096】本発明のアブレーション性のコーティング用として用いても構わないバインダーは、セルロースエステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリ硫化合物、ポリシロキサン、ビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリオレフィンからなる群から選ばれる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 エス・ピーター・パッパス  
アメリカ合衆国・ニュージャージー・  
07052・ウエスト・オレンジ・ロックスプ  
リング・ロード・10

(72)発明者 ケン・イチ・シマズ  
アメリカ合衆国・ニューヨーク・10510・  
ブライアークリフ・マノール・チャパック  
ウア・ロード・494

(72)発明者 ロバート・ホールマン  
アメリカ合衆国・ニュージャージー・  
07650・バリセーズ・パーク・ウィンザ  
ー・ドライブ・588

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**